

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-324616

(43)Date of publication of application : 08.12.1998

(51)Int.Cl.

A61K 7/06

(21)Application number : 10-027818

(71)Applicant : SHISEIDO CO LTD

(22)Date of filing : 26.01.1998

(72)Inventor : OMURA TAKAYUKI
KIMURA AYUMI
NAKAMA YASUNARI

(30)Priority

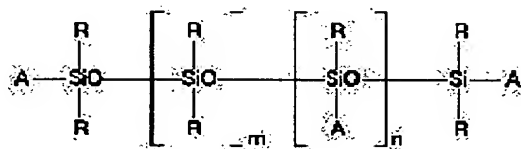
Priority number : 09 88768 Priority date : 24.03.1997 Priority country : JP

(54) HAIR COSMETIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lower alcohol-in-oil type emulsion hair cosmetic which is extremely excellent in emulsion stability and possesses good touch in use and slip hair-repairing effect too by mixing a silicone derivative, a specific polyether-modified silicone and a lower alcohol.

SOLUTION: This cosmetic is prepared by mixing (A) at least one kind of silicone derivative such as a high molecular weight dimethyl polysiloxane and the like, (B) at least one kind of polyether-modified silicone of the formula [A is methyl, phenyl and a polyoxyalkylene of the formula $-\text{C}_3\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b\text{R}'$ (R' is H, an acyl and an 1-4C alkyl; (a) and (b) are each 5-50) containing at least one polyoxyalkylene; R is methyl and phenyl; (m) is 50-1000; (n) is 1-40] which contains the content of polyoxyalkylene of more than 40 wt.% and has a molecular weight of more than 30000 and (C) a lower alcohol such as ethanol and the like in amounts of preferably 3-70 wt.% (the component B is also contained), 3-30 wt.% and 10-80 wt.%, respectively.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3545588

[Date of registration] 16.04.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-324616

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

A 6 1 K 7/06

A 6 1 K 7/06

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-27818

(22) 出願日 平成10年(1998)1月26日

(31) 優先権主張番号 特願平9-88768

(32) 優先日 平9(1997)3月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001959

株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番5号

(72) 発明者 大村 孝之

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株

式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72) 発明者 木村 亜由美

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株

式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72) 発明者 中間 康成

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株

式会社資生堂第一リサーチセンター内

(74) 代理人 弁理士 ▲高▼野 俊彦 (外1名)

(54) 【発明の名称】 毛髪化粧料

(57) 【要約】

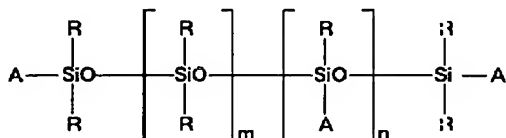
【課題】 界面活性剤あるいは有機変性粘土鉱物を乳化剤として用いることなく、ポリエーテル変性シリコーンを乳化剤として用いることにより、シリコーン誘導体を油相とする安定性が極めて良好な乳化毛髪化粧料を提供すること。

【解決手段】 シリコーン誘導体の一種または二種以上と、特定のポリエーテル変性シリコーンの一種または二種以上と、低級アルコールとを含有することを特徴とする油中低級アルコール型乳化毛髪化粧料である。

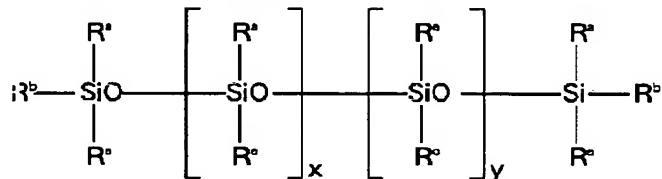
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) シリコン誘導体の一種または二種以上と、(B) 下記一般式「化1」で示されるポリエーテル変性シリコンの一種または二種以上と、(C) 低級アルコールとを含有することを特徴とする油中低級アルコール型乳化毛髪化粧料。

【化1】



〔ただし、式中Aはメチル基、フェニル基及び一般式： $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b\text{R}'$ (式中、R'は水素原子、アシル基、および炭素数1～4のアルキル基からなる群から選択される基であり、またaは5～50の整数であり、bは5～50の整数である。)で示されるポリオキシアルキレン基からなる群から選択される基であり、3つのAのうち少なくとも1つはポリオキシアルキレン基である。Rはメチル基またはフェニル基であり、また、mは50～1000の整数で



〔式中、R^aはメチル基または一部がフェニル基を表し、R^bはR^aと同一またはメチル基または水酸基を表す。R^aは式R^aZ {R^aは3～6の炭素原子を有する2価のアルキレン基を表し、Zは $-\text{NR}^c_2$ 、 $-\text{N}^+\text{R}^c_3\text{A}^-$ 、 $-\text{NR}^c(\text{CH}_2)_n\text{NR}^c_n$ 、 $-\text{NR}^c(\text{CH}_2)_n\text{N}^+\text{R}^c_3\text{A}^-$ 及び $-\text{NR}^c(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{R}^e)\text{CO}(\text{R}^f)$ (R^eは水素または1～4の炭素原子を有するアルキル基を表し、R^fは1～4の炭素原子を有するアルキル基を表し、Aは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、nは2から6の整数である。)からなる群から選ばれる1価の基を表す。}で表されるアミノ基またはアンモニウム基を有する置換基を表し、xおよびyはそれぞれ正の整数で、x+yは3000～20000の整数を表し、y/xは1/500～1/10000である。〕

【請求項4】 前記低級アルコールの含有量が乳化毛髪化粧料全量に対して30～80重量%であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の油中低級アルコール型乳化毛髪化粧料。

【発明の詳細な説明】

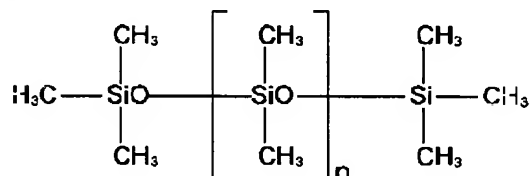
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、油中低級アルコール型の乳化毛髪化粧料に関する。更に詳細には、乳化安定性に極めて優れ、使用感良好でかつ枝毛修復効果も有

あり、nは1～40の整数である。さらに、ポリエーテル変性シリコンが分子中にポリオキシアルキレン基を40重量%以上含有し、且つポリエーテル変性シリコンの分子量が30000以上である。〕

【請求項2】 前記シリコン誘導体が、下記一般式「化2」で示される高分子量ジメチルポリシロキサンであることを特徴とする請求項1記載の油中低級アルコール型乳化毛髪化粧料。

【化2】



〔式中、nは、3000～20000の整数を示す。〕

【請求項3】 前記シリコン誘導体が、下記一般式「化3」で示されるアミノ変性またはアンモニウム変性シリコンであることを特徴とする請求項1記載の油中低級アルコール型乳化毛髪化粧料。

【化3】

する油中低級アルコール型の乳化毛髪化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】シリコン誘導体は、シリコン油として、優れた撥水性、耐熱・耐酸化性を有することが知られており、種々の工業用材料として多用されている。特に、化粧料用材料あるいは医薬部外品用材料としては、のびが軽く、さっぱりとした感触を有することから、メイクアップ化粧料、毛髪化粧料をはじめとするさまざまな用途で使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、シリコン油は安定な油中水型乳化組成物を得ることが困難であるという欠点を有しており、その解決が望まれている。この欠点を解決するために、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンと水膨潤性粘度増物と第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤とシリコン油を含有した油相と、水および多価アルコール型乳化組成物が提案されているが、この乳化組成物は、やはり長期安定性の面では十分なものとは言えなかった。

【0004】

一方、毛髪の枝毛部分をコートすることを目的として、毛髪化粧料にジメチルシリコンガム、ポリビニルピロリドン系ポリマー、アクリル酸系ポリマー、多糖類、ポリペプチド等が配合されている。また、

最近では、ポリシロキサン-オキシアルキレン共重合体の一種と、シリコン誘導体とを併用した毛髪化粧料が、感触が良好で、枝毛部分の接着に優れているという報告がなされている(特開平6-157247号公報)。

【0005】しかしながら、これらの方法では、感触は良好であるものの、一度はがれてしまうと、その効果は再現できないばかりでなく、きしみ、ばさつき、ごわつき等の感触面での問題が多く、しかも、フレーキング等、外観上の問題もあった。

【0006】本発明者等は上記の課題に鑑みて鋭意研究を行った結果、特定のポリオキシアルキレン基含有率をもつポリエーテル変性シリコンを乳化剤として配合する事によって、シリコン油であるシリコン誘導体を含む油を油相とする安定な油中低級アルコール型の乳化組成物が得られ、得られたクリーム状乳化物はのびが軽く、速乾性に優れ、かつべたつき感がない独特の使用感触をもち、しかも毛髪のツヤの持続に優れ、枝毛部分の接着に優れた効果を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

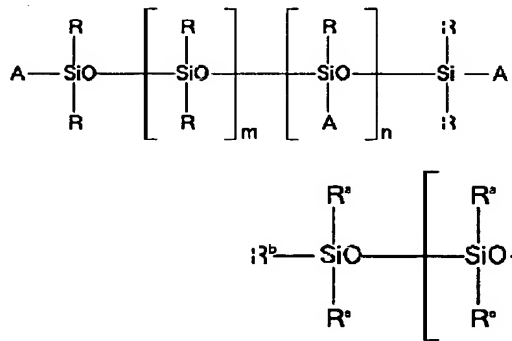
【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

(A) シリコン誘導体の一種または二種以上と、

(B) 下記一般式「化4」で示されるポリエーテル変性シリコンの一種または二種以上と、(C) 低級アルコールとを含有することを特徴とする油中低級アルコール型乳化毛髪化粧料を提供するものである。

【化4】

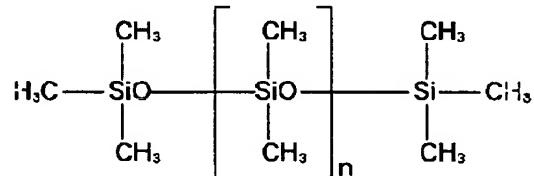


【式中、R^aはメチル基または一部がフェニル基を表し、R^bはR^aと同一またはメチル基または水酸基を表す。R^cは式R^dZ {R^dは3～6の炭素原子を有する2価のアルキレン基を表し、Zは-NR^e2、-N⁺R^e3、A⁻、-NR^e(CH₂)_nNR^e_n、-NR^e(CH₂)_nN⁺R^e3、A⁻及び-NR^e(CH₂)_nN(R^e)CO(R^f) (R^eは水素または1～4の炭素原子を有するアルキル基を表し、R^fは1～4の炭素原子を有するアルキル基を表し、Aは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、nは2から6の整数である。) からなる群から選ばれる1価の基を表す。} で表されるアミノ基またはアン

【ただし、式中Aはメチル基、フェニル基及び一般式: -C₃H₆O(C₂H₄O)_a(C₃H₆O)_bR' (式中、R'は水素原子、アシル基、および炭素数1～4のアルキル基からなる群から選択される基であり、またaは5～50の整数であり、bは5～50の整数である。) で示されるポリオキシアルキレン基からなる群から選択される基であり、3つのAのうち少なくとも1つはポリオキシアルキレン基である。Rはメチル基またはフェニル基であり、また、mは50～1000の整数であり、nは1～40の整数である。さらに、ポリエーテル変性シリコンが分子中にポリオキシアルキレン基を40重量%以上含有し、且つポリエーテル変性シリコンの分子量が30000以上である。】

【0008】また、本発明は、前記シリコン誘導体が、下記一般式「化5」で示される高分子量ジメチルポリシロキサンであることを特徴とする前記の油中低級アルコール型乳化毛髪化粧料を提供するものである。

【化5】



【式中、nは、3000～20000の整数を示す。】

【0009】さらに、本発明は、前記シリコン誘導体が、下記一般式「化6」で示されるアミノ変性またはアンモニウム変性シリコンであることを特徴とする前記の油中低級アルコール型乳化毛髪化粧料を提供するものである。

【化6】

モニウム基を有する置換基を表し、xおよびyはそれぞれ正の整数で、x+yは3000～20000の整数を表し、y/xは1/500～1/10000である。】

【0010】また、本発明は、前記低級アルコールの含有量が乳化毛髪化粧料全量に対して30～80重量%であることを特徴とする前記の油中低級アルコール型乳化毛髪化粧料を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成について詳述する。

【0012】本発明において乳化剤として用いられるポ

リエーテル変性シリコーンは上記化学式「化4」で表わされるポリオキシアルキレン基を有するオルガノポリシロキサンである。本発明においては、市販品（TSポリマー50-IP：東レタウコーニングシリコーン社製等）を利用することが出来る。本発明の第一のポイントは、従来の界面活性剤では乳化安定性に問題があったシリコーン油を含む油を連続相に使用する油中低級アルコール型の乳化毛髪化粧料を、上記化学式「化4」で示される特定のポリエーテル変性シリコーンを乳化剤として使用することにより、乳化安定性に極めて優れた油中低級アルコール型の乳化毛髪化粧料を提供出来る点であり、本発明においては、従来の界面活性剤を乳化剤として使用する必要はない。

【0013】ポリエーテル変性シリコーンの上記化学式「化4」の3つのAのうち、少なくとも1つは、一般式： $-(C_3H_6O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR')$ で表わされるポリオキシアルキレン基でなければならず、ポリエーテル変性シリコーン分子中にポリオキシアルキレン基が40重量%以上含まれていなければならない。ポリオキシアルキレン基中のR'のアシル基は、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、アクリロイル基、ベンゾイル基、トルオイル基等が例示され、炭素数1～4のアルキル基は、具体的には、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、t-ブチル基、n-ブチル基が例示される。なお、ポリオキシアルキレン基において、aまたはbが5未満である場合には、ポリエーテル変性シリコーンが十分な乳化効果を示さなくなり、また、aまたはbが50を超える場合には、得られた乳化毛髪化粧料がべとつき感を有するようになる。また、ポリオキシアルキレン基の含有量は40重量%以上であり、好ましくは40～70重量%の範囲にある。これは、ポリオキシアルキレン基の含有量が40重量%未満の場合にはシリコーン油以外の非極性油に対する乳化性が低下し70重量%を超える場合には得られた乳化毛髪化粧料がべとつき感を有するようになるためである。また、mは50～1000の整数、好ましくは150～1000の整数であり、nは1～40の整数である。これは、mが50未満であり、nが1未満である場合には、乳化効果が不十分であり、またmが1000を超え、かつnが40を超える場合には、得られた乳化化粧料がべとつき感を有するようになるからである。さらに、m:nは、200:1～5:1であることが好ましく、60:1～15:1であることが特に好ましい。

【0014】また、上記化学式「化4」のRはすべてメチル基であるポリエーテル変性シリコーンが好適である。

【0015】ポリエーテル変性シリコーンの分子量は30000以上であり50000以上が好ましい。これは、ポリエーテル変性シリコーンの分子量が30000

未満であると、シリコーン誘導体に対する乳化能が低下するためである。

【0016】ポリエーテル変性シリコーンの粘度は特に限定されないが、特に安定性のあるエマルジョンを形成し、さらさら感を有することから、ポリエーテル変性シリコーンをオクタメチルテトラシロキサンまたはイソパラフィンの50重量%溶液とした時の粘度が1000～100000cpsの範囲であることが望ましい。

【0017】ポリエーテル変性シリコーンの配合量は特に限定されないが、好ましくは、乳化毛髪化粧料全量に対して1～50重量%であり、より好ましくは3～30重量%である。ポリエーテル変性シリコーンの配合量が1重量%未満であると、安定な乳化が難しく、また、50重量%を超えると乳化毛髪化粧料がべたつき感を有するようになるからである。

【0018】本発明において、油中低級アルコール型（以下、単に「油中アルコール型」または「A/O型」ともいう。）乳化化粧料とは、非連続相が、低級アルコール、または水-低級アルコール混合液の相であることを意味するものである。

【0019】本発明に用いられる低級アルコール（以下、単に「アルコール」ともいう。）の種類は、特に限定されないが、メタノールまたはエタノールが好ましく、安全性の面を考慮すれば、特にエタノールが好ましい。なお、i-プロパノール、n-プロパノール、t-ブタノール、s-ブタノール等は疎水性が強すぎて乳化しにくいいため、エタノールと併用することが望ましい。

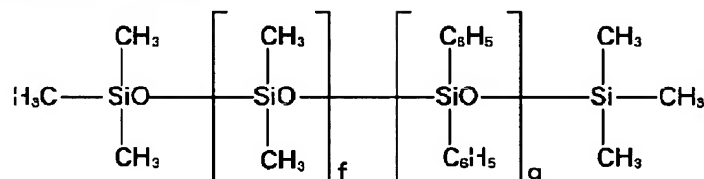
【0020】従来の乳化法では、アルコール高濃度での油中水型の安定な乳化組成物を得ることが困難であったが、本発明によれば、アルコールの配合量が乳化組成物中に30重量%以上の高濃度の場合においても安定な乳化組成物が得られ、本発明の重要性が理解される。

【0021】本発明に用いられるアルコールの配合量は、乳化毛髪化粧料全量に対して6～80重量%が好ましく、より好ましくは10～80重量%の範囲である。特に、アルコール配合量が30～80重量%のアルコール高濃度の場合においても乳化安定性が高いものが得られることが本発明の特徴である。アルコールの配合量が6重量%未満であると、経時で油浮きが発生し乳化安定性が悪くなる場合があり、また、80重量%を超えると、乳化毛髪化粧料からアルコールが分離し、安定な乳化組成物が得られない場合がある。

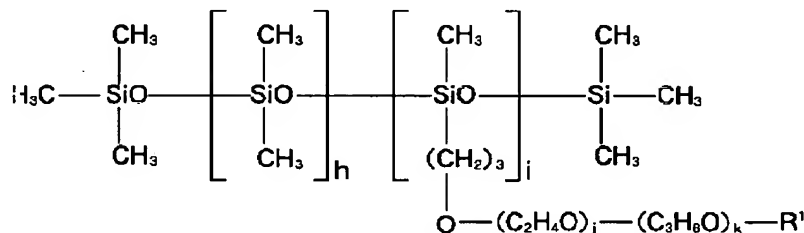
【0022】また、非連続相である低級アルコール相は、水との混合液である場合も本発明の範囲に含まれ、その場合に、低級アルコールの水に対する配合量は、水の量に対し、重量比で、1/5以上であることが好ましい。低級アルコールの配合量が水の量に対し、1/5未満であると、ポリエーテル変性シリコーンにより系全体がゲル化を起こし、粘度が上がりすぎ、乳化しにくくなる場合があるからである。

【0023】本発明に用いるシリコン誘導体は、シロキサン結合を有するオルガノポリシロキサン類であり、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコン、エポキシ変性シリコン、フッ素変性シリコン、アルコール変性シリコン、アルキル変性シリコン、アルコキシ変性シリコン、有機シリコン樹脂等が挙げられ、本発明の乳化毛髪化粧料において、連続相である油相を形成する。シリコン誘導体は、上記化学式「化5」または「化6」のものが好適であるが、下記化学式「化7」～「化20」、一般式： $R_n Si O_{(4-n)/2}$ で示されるものも好ましく使用される。なお、乳化剤として用いる上記化学式「化4」のポリエーテル変性シリコンも、本発明に言うシリコン誘導体であり、油相を形成できるほどの十分な量が配合された場合には、その他のシリコン誘導体を必ず含まなければならないということを意味しない。

【0024】(1) ジメチルポリシロキサン

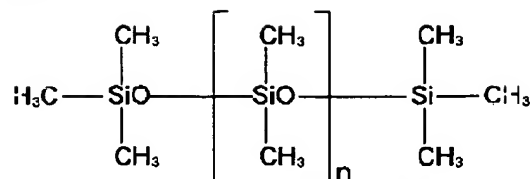


〔eは1～20000の整数を示し、f+gは1～500の整数を示す。〕



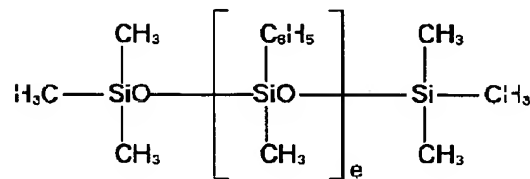
〔R¹は水素原子または炭素数1～12のアルキル基を示し、hは1～100（好ましくは3～30）、iは1～50（好ましくは1～30）、jは1～50（好ましくは3～30）、kは0～50（好ましくは0～30）

【化7】



〔式中、nは3～20000の整数を示す。〕

【0025】(2) メチルフェニルポリシロキサン



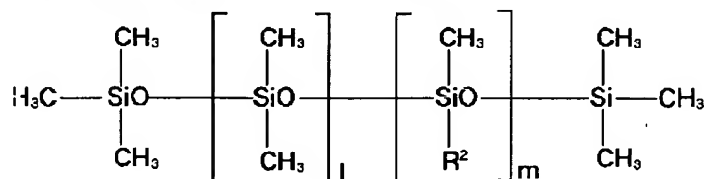
【化9】

【0026】(3) ポリエーテル変性シリコン

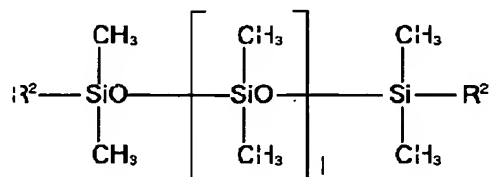
【化10】

の整数をそれぞれ示す。ただし、hとiの合計は15以上の整数であり、jとkの合計は5以上の整数を示す。〕

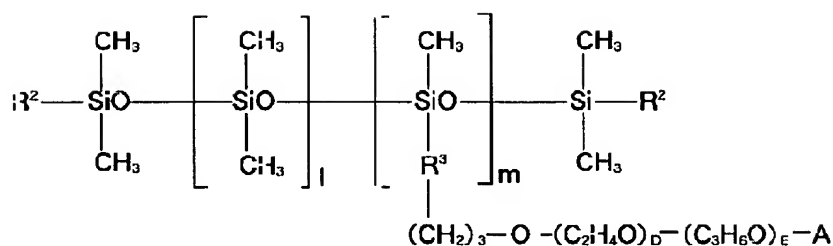
【化11】



【化12】



【化13】

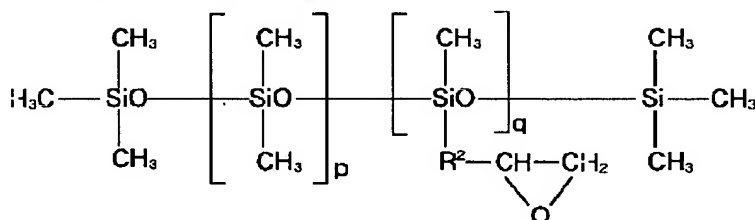


〔lは1～2000の数を示し、mは1～1000の数を示す。R²はメチル基またはフェニル基を示し、R³は炭素数1～3のアルキレン基を示す。Aは水素原子または炭素数1～12のアルキル基を示し、DおよびEはそ

れぞれ0～50の整数を示し、D+E≥1である。〕)

【0027】(4)エポキシ変性シリコーン

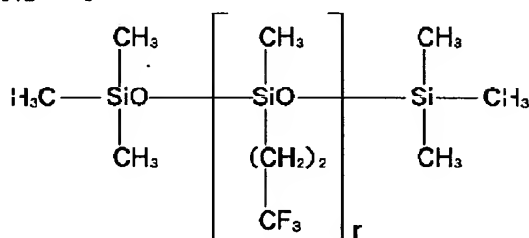
【化14】



〔pは1～500（好ましくは1～250）、qは1～50（好ましくは1～30）の整数をそれぞれ示し、R²は炭素数1～3のアルキレン基を示す。〕

【0028】(5)フッ素変性シリコーン

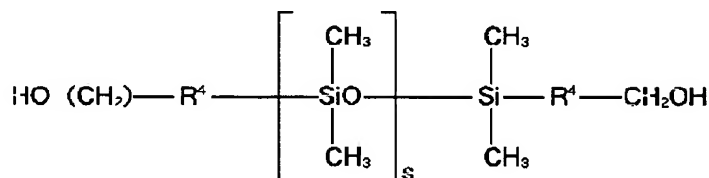
【化15】



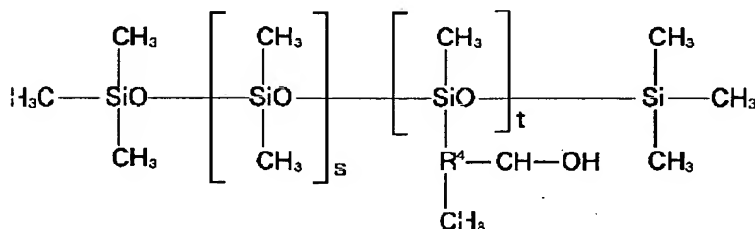
〔rは1～400（好ましくは1～250）の整数を示す。〕

【0029】(6)アルコール変性シリコーン

【化16】



【化17】

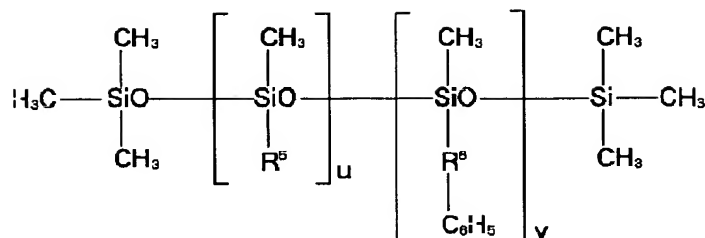


〔sおよびtはそれぞれ1～500（好ましくは1～200）の整数を示し、R⁴はC_FH_{2F}（Fは0～4の整数

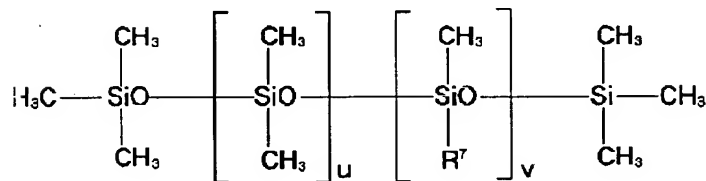
を示す。）を示す。〕

【0030】(7)アルキル変性シリコーン

【化18】



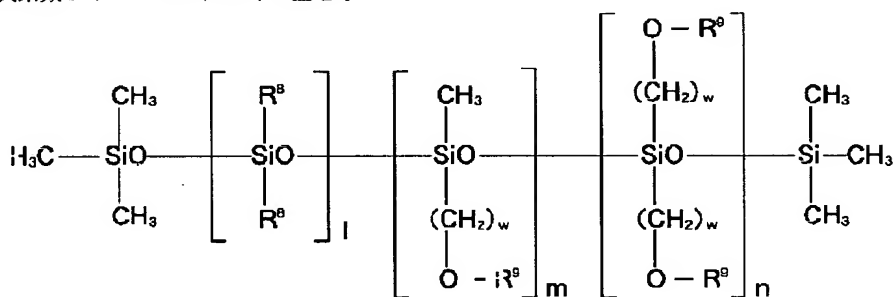
【化19】



[uおよびvはそれぞれ1~500(好ましくは1~200)の整数を示し、R⁵は炭素数2~18のアルキル基を示し、R⁶はC₆H_{2G}(Gは0~4の整数を示す。)を示し、R⁷は炭素数10~16のアルキル基を示す。]

す。]

【0031】(8)アルコキシ変性シリコーン
【化20】



[R⁸はメチル基またはフェニル基を示し、R⁹は炭素数1~28(好ましくは12~22)のアルキル基を示し、wは0~6の整数を示し、lは1~3000の整数を示し、mおよびnはm+n=1~500となる整数を示す。]

【0032】(9)有機シリコーン樹脂

一般式: R_nSiO_{(4-n)/2}

[R₃SiO_{1/2}単位、R₂SiO単位、RSiO_{3/2}単位、SiO_{1/2}単位のうちの適当な組合せからなり、その割合は平均の構成単位が一般式: R_nSiO_{(4-n)/2}(式中、Rは炭素数1~6の炭化水素基またはフェニル基を表し、nは1.0~1.8の値を表す。)を満足する。]

【0033】本発明においては、シリコーン誘導体の1種または2種以上が油相を形成するが、油相にはシリコーン誘導体の他に、他の油分を含んでいてもよく、目的に応じ、例えば、以下に例示する炭化水素油、高級脂肪酸、高級アルコール、合成エステル油、液体油脂、固体油脂、ロウ類などの油分を配合することが可能である。

【0034】炭化水素油としては、流動パラフィン、オ

ゾケライト、スクワレン、プリスタン、パラフィン、セレシン、スクワレン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。

【0035】高級脂肪酸としては、例えば、라우リン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン(ベヘニン)酸、オレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ウンデシレン酸、トール酸、イソステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、エイコサペンタエン酸(EPA)、ドコサヘキサエン酸(DHA)等が挙げられる。

【0036】高級アルコールとしては、例えば、라우リルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、セトステアリルアルコール等の直鎖アルコール、モノステアリルグリセリンエーテル(バチルアルコール)、2-デシルテトラデシノール、ラノリンアルコール、コレステロール、フィトステロール、ヘキシルドデカノール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール等の分枝鎖アルコール等があげられる。

【0037】合成エステル油としては、ミリスチン酸イ

ソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチル、ドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、1,2-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、ジ-2-エチルヘキシル酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキシル酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキシル酸ペンタンエリスリトール、トリ-2-エチルヘキシル酸グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート、トリミリスチン酸グリセリン、トリ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリド、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、オレイン酸オイル、セトステアリルアルコール、アセトグリセリド、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソブチル、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、エチルラウレート、セバチン酸ジ-2-エチルヘキシル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、アジピン酸2-ヘキシルデシル、セバチン酸ジイソプロピル、コハク酸2-エチルヘキシル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、クエン酸トリエチル等が挙げられる。

【0038】液体油脂としては、アボガド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、バーシク油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン、トリオクタン酸グリセリン、トリイソパルミチン酸グリセリン等が挙げられる。

【0039】固体油脂としては、カカオ脂、ヤシ油、馬脂、硬化ヤシ油、パーム油、牛脂、羊脂、硬化牛脂、バーム核油、豚脂、牛骨脂、モクロー核油、硬化油、牛脚脂、モクロー、硬化ヒマシ油等が挙げられる。

【0040】ロウ類としては、ミツロウ、カンデリラロウ、綿ロウ、カルナウバロウ、ベイベリーロウ、イボタロウ、鯨ロウ、モンタンロウ、ヌカロウ、ラノリン、カボックロウ、酢酸ラノリン、液状ラノリン、サトウキビ

「比較例1」

- (1) イソパラフィン
- (2) ジメチルポリシロキサン

ロウ、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、還元ラノリン、ジョジョバロウ、硬質ラノリン、セラックロウ、POEラノリンアルコールエーテル、POEラノリンアルコールアセテート、POEコレステロールエーテル、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE水素添加ラノリンアルコールエーテル等が挙げられる。

【0041】本発明において、シリコン誘導体の配合量は、乳化毛髪化粧料全量に対して、1～85重量%が好ましく、より好ましくは、3～70重量%である。なお、この配合量は、上記の乳化剤として使用する「化4」で示されるポリエーテル変性シリコンを含んだ合計量である。また、シリコン誘導体以外の他の油分を配合した場合に、油相を形成するシリコン誘導体と他の油分との合計量は、乳化毛髪化粧料全量に対して、5～90重量%が好ましい。

【0042】本発明の乳化毛髪化粧料には上記必須構成成分の他に、目的に応じて本発明の効果を損なわない量的、質的範囲内で、通常、化粧料に配合される他の成分、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、ポリエチレングリコール等の水溶性多価アルコール、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、ヒロリドンカルボン酸塩等の保湿剤、紫外線吸収剤、紫外線錯乱剤、アクリル系樹脂、ポリビニルピロリドン等の樹脂類、大豆蛋白、ゼラチン、コラーゲン、絹フィブロイン、エラスチン等の蛋白又は蛋白分解物、エチルパラベン、ブチルパラベン等の防腐剤、各種アミノ酸、ビオチン、パントニック酸誘導体等の賦活剤、 γ -オリザノール、デキストラン硫酸ナトリウム、ビタミンE誘導体、ニコチン誘導体等の血行促進剤、硫黄、チアントール等の抗脂漏剤、カルボキシニルポリマー等の増粘剤、薬剤、香料、色剤等を必要に応じて適宜配合してもよい。

【0043】本発明の油中水及び/又はアルコール型乳化毛髪化粧料は、例えば、一般整髪料、枝毛コート剤、シャンプー剤、リンス剤、トリートメント剤、セット剤、パーマメントウェーブ液及びマスカラ等の種々の毛髪化粧料として利用することができる。

【0044】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに詳しく説明する。本発明はこれによって限定されるものではない。配合量は重量%である。

【0045】まず、アルコールを高配合した場合に、以下に示す従来の代表的な油中水型の乳化毛髪化粧料との比較により、本発明の油中低級アルコール型の乳化毛髪化粧料の乳化安定性について検討した。

【0046】

(重量%)

15.0

10.0

(化学式「化5」で $n=3000$)

(3) ジステアрилジメチルアンモニウムクロリド	0.8
(4) ジグリセリルジイソステアレート	2.0
(5) デキストリン脂肪酸エステル	1.2
(6) 塩化ジメチルジステアリアルアンモニウム処理 ヘクトライト	1.5
(7) イオン交換水	30.0
(8) エタノール	35.0
(9) グリセリン	4.0
(10) ポリエチレングリコール6000	0.5

(製法) (1)～(6)を70℃に加熱混合溶解し、予め油相を調製しておく。次に、(7)～(10)を70℃で分散混合してから油相ヘディスパーで攪拌しながら徐々に加え、十分に混合攪拌し、冷却して粘度65000cpsの目的の油中アルコール型乳化毛髪化粧料を得た。【0047】

「比較例2」

(重量%)

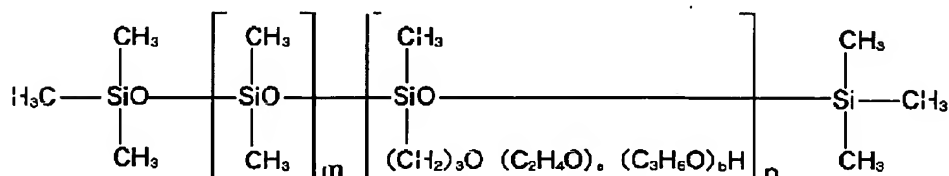
(1) イソパラフィン	15.0
(2) ジメチルポリシロキサン (化学式「化5」で $n=3000$)	10.0
(3) ポリエーテル変性シリコーン (化学式「化21」で、 $m=35, n=7, a=20, b=0$)	10.0
(4) イオン交換水	25.0
(5) エタノール	35.0
(6) グリセリン	4.0
(7) グルタミン酸ナトリウム	0.5
(8) ポリエチレングリコール6000	0.5

(製法) 比較例1と同様にして油中アルコール型乳化毛髪化粧料を得た。【0048】

「実施例1」

(1) イソパラフィン	15.0
(2) ジメチルポリシロキサン (化学式「化5」で $n=3000$)	10.0
(3) ポリエーテル変性シリコーン (化学式「化21」で、 $m=400, n=10, a=19, b=19$ の50%イソパラフィン溶液)	10.0
(4) イオン交換水	25.0
(5) エタノール	35.0
(6) グリセリン	4.0
(7) グルタミン酸ナトリウム	0.5
(8) ポリエチレングリコール6000	0.5

【化21】



(製法) (1)～(3)を予め室温で混合攪拌しておく。次いで、(4)～(8)を室温で混合攪拌し、この混合物を油相ヘディスパーで攪拌しながら徐々に加え、

十分に攪拌し、粘度50000cpsの目的の油中アルコール型乳化毛髪化粧料を得た。

【0049】乳化安定性の結果について「表1」に示

す。

【表1】

	乳 化 安 定 性
比較例1	室温1週間で、乳化破壊が起きた。
比較例2	室温1カ月で、クレーミングが起きた。
実施例1	50℃、3カ月で変化なく安定であった。

「表1」より、比較例1及び2では、高濃度アルコール配合の安定な油中アルコール型の乳化毛髪化粧料は得られなかったが、本発明の実施例1では、高濃度アルコール配合の極めて安定な油中アルコール型の乳化毛髪化粧料が得られることが理解される。

【0050】次に、高濃度アルコール配合の油中アルコール型の乳化毛髪化粧料において、本発明に用いられる

ポリエーテル変性シリコンとその他のポリエーテル変性シリコンを使用した場合の乳化安定性について検討した。「表2」に示す基本処方の乳化毛髪化粧料において、化学式「化21」のポリエーテル変性シリコンのa、b、m、nを変化させた場合の乳化安定性及びべたつきについて、「表3」～「表5」に示す。

【表2】

基 本 処 方	重量 (%)
(1) ジメチルポリシロキサン 6CS	15.0
(2) ジメチルポリシロキサン (化学式「化5」で、n=3000)	15.0
(3) ポリエーテル変性シリコン (化学式「化21」の50%イソパラフィン溶液)	10.0
(4) グルタミン酸ナトリウム	1.0
(5) ポリエチレングリコール8000	1.0
(6) イオン交換水	23.0
(7) エタノール	35.0

(製法) (1) (2) (3)の混合物に、(4) (5) (6) (7)を徐添しながら、ディスパーで攪拌し、乳化する。

【0051】なお、各表の乳化安定性及びべたつきの判定基準は以下の通りである。

「乳化安定性」

◎：50℃、3カ月で変化なく安定。

○：50℃、1カ月で変化なく安定。

△：50℃、2週間で変化なく安定。

×：50℃、1週間以内で分離。

「べたつき」

○：女性専門パネル10名中8名以上がべたつかず使用

性良好と判定。

△：女性専門パネル10名中8名以上がわずかにべたつくと判定。

×：女性専門パネル10名中8名以上がべたつくと判定。

【0052】「表3」は、前記「表2」の基本処方中のポリエーテル変性シリコンにおいて、mを400、nを10、bを20に固定し、aの値を変化させた場合の乳化安定性及びべたつきの試験結果が示されている。

【表3】

		比較例 3	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 4
ポリエーテル 変性シリコン (化学式「化5」)	m	400	400	400	400	400
	n	10	10	10	10	10
	a	3	5	20	47	60
	b	20	20	20	20	20
乳 化 安 定 性		×	◎	◎	◎	◎
べ た つ き		○	○	○	○	△

「表3」より明らかなように、aが3では乳化安定性に劣るが、aが5～約50では乳化安定性、べたつきともに良好な結果を示し、60となると乳化安定性には大きな影響がないものの、べたつきを生じるため好ましくない。この結果、aの値の好適な範囲は5～50であることが理解される。なお、bの値に関しても、ほぼ同様

の試験結果が得られた。

【0053】「表4」は、前記「表2」の基本処方中のポリエーテル変性シリコンにおいて、nを10、a、bをそれぞれ24に固定し、mを変化させた場合の乳化安定性及びべたつきの試験結果が示されている。

【表4】

		比較例 5	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 6
ポリエーテル 変性シリコン (化学式「化5」)	m	30	50	120	150	220	400	800	1000	2000
	n	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	a	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	b	20	20	20	20	20	20	20	20	20
乳化安定性		×	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
べたつき		○	○	○	○	○	○	○	○	△

「表4」より明らかなように、mが30では乳化安定性に著しく欠け、50になると改善されるが、高温安定性はやや劣る。これに対し、mが200以上となると、高温安定性も含め、乳化安定性が大きく改善されることが理解される。さらにmが1000を超えると、乳化安定性は確保されるが、べたつきを生じて好ましくない。従って、mの値の好適な範囲は、50～1000、特に好

ましくは、150～1000であることが理解される。

【0054】「表5」は、前記「表2」の基本処方中のポリエーテル変性シリコンにおいて、mを400、nを10、bを24に固定しnを変化させた場合の試験結果が示されている。

【表5】

		比較例 7	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 8
ポリエーテル 変性シリコン (化学式「化5」)	m	400	400	400	400	400	400	400
	n	0	1	3	10	30	40	50
	a	20	20	20	20	20	20	20
	b	20	20	20	20	20	20	20
乳化安定性		×	○	◎	◎	◎	◎	◎
べたつき		○	○	○	○	○	△	×

「表5」より明らかなように、nが0であると、乳化安定性はほとんど認められないが、nが1となると、安定化効果が認められ、3以上となることにより顕著な乳化安定性が得られる。しかしながら、nが40を超えると

べたつきを生じる傾向にある。したがって、nの値の好適な範囲は、1～40、特に好ましくは3～30であることが理解される。

【0055】次に、以下の実施例及び比較例の乳化毛髪

化粧料の使用感(毛髪へののび、べたつき、なめらかさ)、つや、枝毛修復効果について評価した。評価結果を「表6」に示した。
【0056】

「実施例17: A/O型ヘアクリーム(トリートメントタイプ)」

	(重量%)
(1) ジメチルポリシロキサン (化学式「化5」で、 $n=3000$)	5
(2) 軽質流動イソパラフィン	30
(3) ポリエーテル変性シリコーン (化学式「化21」で、 $m=400$, $n=10$, $a=24$, $b=24$ 、ただし、イソパラフィンの50%溶液)	15
(4) エタノール	30
(5) イオン交換水	19
(6) 香料	適量
(7) パラベン	適量
(8) 酸化防止剤	適量
(9) グルタミン酸ナトリウム	1

(製法) (1) (2) (3) の混合物に、ディスパーで O 型ヘアクリームを得た。
攪拌しながら、(4) ~ (9) の混合物を添加し、A/O 型ヘアクリームを得た。
【0057】

「実施例18: A/O型ヘアクリーム(トリートメントタイプ)」

	(重量%)
(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	15
(2) アミノ変性高分子シリコーン (化学式「化6」で、 R^a 及び R^b はメチル基、 R^c は $-(CH_2)_3N(CH_3)(CH_2)_2N(CH_3)_2$ 、 $x=10000$ 、 $y=5$)	10
(3) ポリエーテル変性シリコーン (化学式「化21」で、 $m=500$, $n=20$, $a=20$, $b=20$ 、ただしイソパラフィンの50%溶液)	30
(4) エタノール	40
(5) イオン交換水	3.6
(6) ヒアルロン酸	0.1
(7) フォスファチジルコリン	0.1
(8) コラーゲン加水分解物	0.1
(9) 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン	0.1
(10) 香料	適量
(11) ポリエチレングリコール(分子量6000)	1

(製法) (1) に (2) を溶解し、(3) と混合する。アクリウムを得た。
この油相を室温でホモミキサーで攪拌しながら、(4) ~ (11) を混合してなる溶液を添加して、A/O 型ヘアクリームを得た。
【0058】

「比較例9: A/O型ヘアクリーム(トリートメントタイプ)」

	(重量%)
(1) イソパラフィン	15
(2) ジメチルポリシロキサン (化学式「化5」で、 $n=1000$)	10
(3) ジグリセリルジイソステアレート	2
(4) デキストリン脂肪酸エステル	1.5
(5) イオン交換水	67
(6) グリセリン	4
(7) ポリエチレングリコール(分子量6000)	0.5

(製法) (1) ~ (4) を 70℃ に加熱混合溶解し、予め油相を調製しておく。次に、(5) ~ (7) の混合物を油相ヘディスパーで攪拌しながら添加し、A/O 型ヘアクリームを得た。

【0059】

「比較例10：W/O型ヘアクリーム（スタイリングタイプ）」

(重量%)

- (1) イソパラフィン 15
 (2) アミノ変性高分子シリコーン 10
 (化学式「化6」で、 R^a 及び R^b はメチル基、
 R^c は $-(CH_2)_3N(CH_3)(CH_2)_2N(CH_3)_2$ 、 $x=10000$ 、 $y=5$)
 (3) ジグリセリルジイソステアレート 2
 (4) デキストリン脂肪酸エステル 1.5
 (5) 塩化ジメチルジステアリルアンモニウム処理ヘクトライト 1.5
 (6) イオン交換水 55.5
 (7) / 共重合体 10
 (8) グリセリン 4
 (9) ポリエチレングリコール(分子量6000) 0.5

(製法) (1)～(5)を70℃に加熱混合溶解し、予め油相を調製しておく。次に、(6)～(9)の混合物を油相ヘディスパーで攪拌しながら添加し、A/O型ヘアクリームを得た。

【0060】実施例17、18、比較例9、10の乳化毛髪化粧料を以下の方法により評価した。その結果を「表6」に示す。評価方法は次のとおりである。

〔評価方法〕日本人女性枝毛毛髪30cm/5gを束にし、シャンプーした後、実施例及び比較例の乳化毛髪化粧料を毛髪に約5g直接塗布した後、かるくすすぐ。その後、ブラシ付きドライヤーで乾燥するまでブラッシングした。ブラッシング終了直後および経時2時間後に、以下の項目について判定した。

【0061】「使用感」(毛髪へののび、べたつき、なめらかさ)：

◎：総合的に非常に良い感触である。

○：総合的に良い感触である。

△：総合的にあまり良くない感触である。

×：総合的に非常に悪い感触である。

「つや」

◎：総合的につやがある。

○：つやがある。

△：少しつやがある。

×：全くつやがない。

「枝毛修復効果」ブラシを10回通した後の枝毛の剥離程度より評価を行った。

◎：枝毛は接着していて、はがれない。

○：枝毛は接着しているが、わずかにはがれる枝毛がある。

△：接着していた枝毛のほとんどはがれる。

×：接着していた枝毛のすべてがはがれる。

【0062】

【表6】

	枝毛修復効果		感 触		つ や	
	直後	2時間後	直後	2時間後	直後	2時間後
実施例17	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例18	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例9	△	×	△	△	△	×
比較例10	○	△	○	○	○	△

「表6」の結果から明らかなように、本発明の乳化毛髪化粧料は、枝毛修復効果に優れ、使用感が良く、つやの持続性の点でも優れたものであった。

【0063】以下に本発明のその他の実施例を示す。

【0064】

「実施例19：A/O型ヘアクリーム（スタイリングタイプ）」

(重量%)

- (1) オクタメチルシクロテトラシロキサン 15
 (2) ジメチルポリシロキサン 15
 (化学式「化5」で、 $n=1000$)
 (3) イオン交換水 24.9
 (4) エタノール 10

- (5) 香料 適量
 (6) 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン 0.1
 (7) ポリエーテル変性シリコーン 30
 (化学式「化21」で、 $m=300$ 、 $n=20$ 、 $a=15$ 、 $b=15$ 、ただしイソパラフィンの50%溶液)
 (8) ベタイン化ジアルキルアミノアクリレート共重合体 5
 (商品名: AM75R205S, 三菱化学社製)

(製法) (1) に (2) を溶解した混合物を室温でホモ 加して、A/O型ヘアクリームを得た。
 ミキサーで攪拌しながら、(3)～(8)の混合物を添 【0065】

「実施例20: A/O型トリートメントローション」

- (重量%)
 (1) ジメチルポリシロキサン6cs 20
 (2) アミノ変性高分子シリコーン 10
 (化学式「化6」で、 R^a 及び R^b はメチル基、 R^c は $-(CH_2)_3N(CH_3)(CH_2)N(CH_3)C=O(C_2H_5)$ 、 $x=15000$ 、 $y=4$)
 (3) イオン交換水 29.9
 (4) エタノール 30
 (5) 香料 適量
 (6) 2- -4- 0.1
 (7) ポリエーテル変性シリコーン 8
 (化学式「化21」で、 $m=400$ 、 $n=10$ 、 $a=24$ 、 $b=24$ 、ただしイソパラフィンの50%溶液)
 (8) 卵黄レシチン 0.5
 (9) 卵白 0.5
 (10) / 共重合体 1

(製法) (1) に (2) を溶解した混合物を室温でホモ 添加して、W/O型トリートメントローションを得た。
 ミキサーで攪拌しながら、(3)～(10)の混合物を 【0066】

「実施例21: ヘアスプレー(トリートメントタイプ)」

- (重量%)
 (1) イソパラフィン 10
 (2) アンモニウム変性高分子シリコーン 5
 (化学式「化6」で、 R^a はメチル基、 R^b は水酸基、 R^c は $-(CH_2)_3N^+(CH_3)_3Cl^-$ 、 $x=18000$ 、 $y=2$)
 (3) アミノ変性高分子シリコーン 5
 (化学式「化6」で、 R^a 及び R^b はメチル基、 R^c は $-(CH_2)_3N(CH_3)_2$ 、 $x=8000$ 、 $y=10$)
 (4) イオン交換水 13
 (5) エタノール 23.9
 (6) 香料 適量
 (7) オクチルメトキシシンナメート 0.1
 (8) ポリエーテル変性シリコーン 3
 (化学式「化21」で、 $m=400$ 、 $n=10$ 、 $a=25$ 、 $b=25$ 、ただしイソパラフィンの50%溶液)
 (9) 液化石油ガス 40

(製法) (1) に (2) (3) を溶解した混合物を室温 で、ホミキサーで攪拌しながら、(4)～(8)の混 合物を添加して、A/O型ヘアクリームを得、このクリ ムをエアゾール容器に入れて、弁を取り付けた後に、 (9)を充填してヘアスプレーを得た。
 【0067】

「実施例22：A/O型ヘアクリーム」

	(重量%)
(1) オクタメチルシクロテトラシロキサン	15
(2) 一般式： $R_n Si O_{(4-n)/2}$ を平均的な構成単位とする有機シリコーン樹脂 (Rの10%がフェニル基で残りはメチル基、 $n=1.3$ 、重量平均分子量=3000)	6.0
(3) イオン交換水	24.9
(4) エタノール	15.0
(5) 香料	適量
(6) 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン	0.1
(7) ポリエーテル変性シリコーン (化学式「化21」で、 $m=250$ 、 $n=25$ 、 $a=18$ 、 $b=18$ 、ただしイソパラフィンの50%溶液)	30

(製法) (1)に(2)を溶解した混合物を室温でホモミキサーで攪拌しながら、(3)～(7)の混合物を添加して、A/O型ヘアクリームを得た。

【0068】

【発明の効果】本発明によれば、シリコーン誘導体を油相に使用した乳化安定性に極めて優れた油中低級アルコ

ール型の乳化毛髪化粧料を提供することが出来る。本発明の乳化毛髪化粧料は、毛髪に優れた光沢を与え、なめらかな感触を付与し、のびがよく、べたつきがないという優れた使用感を有し、かつ枝毛部分を接着させ修復させることができるものである。